Über Gleichgewichte in Silikatschmelzen und über die Bestimmung des Schmelzpunktes des Calciummetasilikates

von

C. Doelter,
k. M. k. Akad.

(Mit 3 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Juni 1911.)

Seit einer Reihe von Jahren habe ich Untersuchungen an Silikatschmelzen ausgeführt, welche mir zeigten, daß diese sich nicht unbedingt so verhalten wie wässerige Lösungen oder wie Legierungen und daß daher die Phasenlehre sich nicht ohneweiters auf sie anwenden läßt. Diese Resultate wurden experimentell durch zahlreiche Versuche gewonnen, während H. J. Vogt[1] ohne genügende experimentelle Beweise die Lösungsgesetze auf Silikatschmelzen angewendet hatte. Später zeigte sich auch, daß Silikate nicht nur unterkühlt, sondern auch überhitzt werden können. Ich habe nun gefunden,[2] daß infolge der großen Trägheit, mit welcher die Reaktionen bei natürlichen Silikaten sich einstellen, zum Teil auch die Methoden der Untersuchung abzuändern sind und neue Methoden gefunden werden müssen. Die einfachsten Vorgänge zeigen gewisse Abweichungen von denen der meisten bisher bekannten Stoffe, was auf Verzögerungen der Geschwindigkeit, mit welcher sich die Gleichgewichte einstellen, zurückzuführen ist. Eine gründliche experimentelle Durchführung ist daher erste Bedingung.

[1] Silikatschmelzlösungen. I und II, Christiania, 1903, 1904.

[2] Diese Sitzungsber., *114* (1903).

Es wird gegenwärtig über Silikate sehr viel theoretisch gearbeitet, jedoch manchmal ohne die nötige experimentelle Grundlage.

Die Unterschiede zwischen meiner Auffassung und der Vogt's u. a. finden ihre Erklärung darin, daß letzterer in Vernachlässigung der Unterkühlung Schmelz- und Erstarrungspunkt identifizierte, was unstatthaft ist, weil die Unterschiede zwischen Schmelz- und Erstarrungspunkt sehr erhebliche sind. Auch findet außer Unterkühlung auch Überhitzung statt.

Schon bei meinen ersten Versuchen hatte ich beim Zusammenschmelzen feiner Pulver natürlicher Silikate gefunden, daß hier keine Schmelzpunktserniedrigung stattfindet, sondern nur dann, wenn die betreffenden Silikate schon zusammengeschmolzen waren und dann abgekühlt wurden. Dann zeigte sich, gleichviel ob die Schmelze krystallin erstarrt oder glasig, eine Schmelzpunktserniedrigung.

Schmelzen der Silikate.

Wenn auch die meisten Körper nicht sofort vom festen in flüssigen Zustand übergehen, so ist doch die Geschwindigkeit dabei meistens derartig, daß sie rasch flüssig werden, so daß eine Überhitzung nicht eintritt. Anders bei den Silikaten, die so langsam schmelzen, daß bei der gewöhnlichen Art der Erhitzung Überhitzung eintreten muß und zwischen Schmelze und fester Phase kein vollständiges Gleichgewicht eintritt.

Die Silikate mit wenig Ausnahmen (z. B. Natriumsilikat, Lithium-, Bleisilikat) haben keinen Schmelzpunkt, sondern ein Schmelzintervall. Theoretisch müssen wir denjenigen Punkt als Schmelzpunkt annehmen, bei welchem der Körper zu schmelzen beginnt und bei welchem bei fortgesetzter Erhitzung er gänzlich schmelzen würde. Praktisch werden wir aber auch bei langsamem Erhitzen beide Phasen nebeneinander haben.

Während bei anderen Stoffen ein Punkt existiert, in welchem sich die Dampfdruckkurven der flüssigen und festen Phasen schneiden und bei welchem allein beide Phasen nebeneinander vorkommen, haben wir bei Silikaten ein größeres Temperaturintervall, bei dem beide Phasen nebeneinander vorkommen. Man kann aber nicht als Schmelzpunkt denjenigen

Punkt annehmen, bei welchem keine flüssige Phase mehr vorhanden ist, da alsdann der Schmelzpunkt bereits überschritten ist.

Eine solche Überschreitung des Schmelzpunktes war bisher bei dem Übergang vom festen in den flüssigen Zustand noch nicht bekannt. R. Findlay[1] erwähnt noch 1907, daß sie noch nicht beobachtet wurde. Er hatte eben keine Kenntnis von dem Schmelzerscheinen der Silikate. Hier kommt die Schmelzgeschwindigkeit in Betracht, die bei anderen Körpern so groß ist, daß bei der geringsten Überschreitung des Schmelzpunktes die feste Phase gänzlich in die flüssige übergeht; wir haben bei Silikaten keine vollständigen Gleichgewichte.

Amorph-glasiger, fester und flüssiger Zustand.

Bei den Silikaten tritt beim Schmelzen ein amorph-glasiger Zustand ein, welchen wir als flüssigen im gewöhnlichen Sinne des Wortes nicht bezeichnen können, da die Beweglichkeit der Moleküle fehlt und die Reibungselastizität dieser Körper nicht der einer Flüssigkeit entspricht. Wir haben es anscheinend mit zwei verschiedenen Zuständen zu tun, welche aber keinen Übergangspunkt besitzen, sondern allmählich ineinander übergehen. Die Bestimmung des Punktes, bei welchem die Schmelze flüssig wird, ist ganz subjektiv. Die Umwandlung der Silikate in Glas kann ohne eigentliches Flüssigwerden erfolgen. Man muß unterscheiden: die Zerstörung des Krystallnetzes und dann den Eintritt des eigentlichen Flüssigkeitszustandes, des gebildeten Glases, welches einen hohen Grad von Festigkeit und Zähigkeit hat, also hierin einem festen Körper gleicht. Bei zunehmender Temperatur verringert sich die Viskosität. Verschiedene Silikate werden mehr oder weniger flüssig, je nach ihrer chemischen Zusammensetzung. Es gibt Silikate, die sehr langsam ihre Viskosität verringern und solche, bei denen dies rasch vor sich geht.

Ferner zeigen sich die hysteretischen Erscheinungen darin, daß die meisten Silikate keinen scharfen Schmelzpunkt

[1] R. Findlay, Einführung in die Phasenlehre. Leipzig, 1907, 43.

haben wegen ihrer geringen Schmelzgeschwindigkeit, was auch mit der Krystallisationsgeschwindigkeit im Zusammenhang steht.

G. Tammann[1] erkannte, daß das Maß der Krystallisationsgeschwindigkeit bei Silikaten unter 3 *mm* pro Minute liegt.

Das wichtigste Merkmal der meisten Silikate ist das Fehlen vollständiger Gleichgewichte. Diese Gleichgewichte stellen sich mit solcher Langsamkeit ein, daß man niemals einen Punkt hat, bei welchem die Überschreitung der Temperatur die eine oder die andere Phase ergibt. Solches Gleichgewicht könnte auch ein metastabiles genannt werden. Es kann ein System durch verzögerte Umwandlung, d. h. durch Überschreitung des Umwandlungsproduktes, ohne daß die zu diesem gehörige Umwandlung eintritt, metastabil werden.

Es kann also die Bildung einer neuen Phase nicht sofort eintreten, wenn das System in einen solchen Zustand übergeht, durch den die Existenz dieser Phase möglich wird.

Es verhalten sich aber nicht alle Silikate gleich. Es gibt einige, wie beispielsweise die früher genannten von Na, Li, Pb, bei denen die Hysteresis gering ist und die sehr wenig viskos sind. Sie besitzen eine weit größere Schmelz- und Krystallisationsgeschwindigkeit und bei ihnen stellen sich die Gleichgewichte rascher ein als bei den übrigen. Besonders stark zeigen dagegen aluminiumhaltige Silikate die hysteretischen Erscheinungen.

Bestimmung des Schmelzpunktes durch die thermische Methode.

Der Schmelzpunkt wird meistens durch die eintretende Wärmeabsorption bestimmt, was aber nur dann möglich ist, wenn der Körper rasch schmilzt, während bei Silikaten entweder keine merkliche Wärmeabsorption eintritt oder diese sich über ein längeres Zeitintervall verteilt, da der Schmelzfluß mit äußerst geringer Geschwindigkeit vor sich geht. Nur bei raschem Erhitzen wird die Wärmeabsorption merklich

[1] Z. f. Elektrochemie, *10*, 532, 1904.

werden, aber dann bei einer Temperatur, welche viel höher liegt als der Schmelzpunkt, wir haben dann Überhitzung.

Schmelzgeschwindigkeit.

Wenn der Übergang von festem in flüssigen Zustand mit sehr großer Geschwindigkeit eintritt, tritt in der Zeittemperaturkurve ein horizontales Stück ein, was auch von der Größe der Schmelzwärme abhängt. Wenn dies aber nicht der Fall ist, so fehlt das horizontale Stück, weil die Wärmeabsorption des Stoffes nicht vollkommen die Wärmesteigerung des Ofens aufhebt.

Körper mit kleiner Schmelzgeschwindigkeit werden einen unscharfen Schmelzpunkt haben, da sich die Wärmeabsorption auf eine längere Zeitperiode verteilt und bei einer bestimmten Temperatur zu gering ist, um die Temperatursteigerung des Ofens aufzuheben. Die Schmelzkurve ist dann fast parallel der Ofentemperaturkurve. Es ist daher in vielen Fällen die Abweichung beider Kurven so gering, daß eine Schmelzpunktsbestimmung unmöglich wird.

Die von mir angewandten Methoden sind 1. die optische Methode vermittels des Heizmikroskops, wobei sich die Schmelzung deutlich beobachten läßt. 2. Eine andere Methode ist folgende: nach ungefährer Bestimmung des Schmelzpunktes wird das feinst gepulverte Silikat bei der Sinterungstemperatur durch mehrere Stunden im Ofen belassen, dann herausgenommen und geprüft, ob eine Schmelzung vor sich gegangen. Hierauf wird durch mehrere Stunden bei einer um 20° erhöhten Temperatur erhitzt und dasselbe wiederholt. Auf diese Weise läßt sich annähernd bestimmen, bei welcher Temperatur die Schmelzung vor sich geht, doch erfordert diese Methode für jeden Stoff 20 bis 30 Stunden. Vermittelst derselben konnte ich konstatieren, daß die Schmelzpunkte, welche nach der thermischen Methode bestimmt worden waren, viel zu hohe waren, da bei Temperaturen, die oft 100 und mehr Grad darunterlagen, der Körper bereits glasig-amorph geworden war.

---

[1] C. Doelter, Diese Sitzungsberichte, *115*, 619 (1906).

Veränderung des Schmelzpunktes mit der Korngröße.

Der Einfluß des Dispersitätsgrades eines Krystalles auf seine Schmelztemperatur ist theoretisch bekannt. W. Ostwald,[1] Pavlov,[2] W. Küster,[3] Goldstein[4] und zuletzt P. v. Weimarn[5] haben ihn untersucht. W. Küster hat gezeigt, daß bei geringer Korngröße der Schmelzpunkt niedriger sein muß als bei grobem Korn, da die Dampfdruckkurven verschiedene für beide sind, und er hat dies durch ein Diagramm versinnlicht. Der Unterschied beruht auf der verschiedenen Oberflächenenergie und wir haben hier eine vollkommene Analogie zur Löslichkeit grober und feiner Pulver. Doch waren Beispiele bisher nur wenige bekannt. Bei Silikaten können die Unterschiede, die bei anderen Stoffen kaum merkliche sind, 100, ja sogar 200° betragen.

Daraus geht auch hervor, daß Schmelzpunktsbestimmungen an großen Krystallen, groben Pulvern oder großen Krystallagregaten viel zu hoch ausfallen müssen, welche Methode auch zu ihrer Bestimmung eingeschlagen wird. So hat z. B. Brun[6] viel zu hohe Schmelzpunkte gefunden, weil er größere Krystalle bei seinen Bestimmungen verwendete. Schmelzpunktbestimmungen dürfen daher bei Mineralien nur bei feinstem Pulver ausgeführt werden, wie auch die Löslichkeitsbestimmungen nur mit feinstem Pulver auszuführen sind.

Einfluß der Erhitzungsgeschwindigkeit.

Die Schmelzpunktsbestimmungen, insbesondere nach der thermischen Methode, aber auch sogar die nach der optischen Methode fallen verschieden aus, je nach der Schnelligkeit der Erhitzung, worauf schon Joly aufmerksam gemacht hat. Man muß daher, um richtige Daten zu erhalten, die Temperatur so langsam als möglich steigern.

[1] Z. f. phys. Chem., *22*, 289, 1897.
[2] Ebenda, *65*, 545, 1909.
[3] Phys. Chemie, 1909, 189.
[4] Z. russ. chem. Ges., *24*, 641, 1891.
[5] Koll. Z., *17*, 4, 1910.
[6] Arch. sc.; phys. et natur. Genève 1904.

Beziehungen zwischen Schmelzgeschwindigkeit und Viskosität.

Der Grund, warum Silikate im allgemeinen so geringe Schmelzgeschwindigkeit haben und einen unscharfen Schmelzpunkt zeigen, liegt in erster Linie in der Viskosität, welche wieder von der chemischen Zusammensetzung abhängt.

Es wäre natürlich von großem Interesse, diese Schmelzgeschwindigkeit zu messen, doch ist dies mit großen Schwierigkeiten verbunden; man müßte, sobald der Beginn des Schmelzens konstatiert ist, die Temperatur konstant halten und die Zeit messen, innerhalb welcher die Gewichtseinheit des betreffenden Stoffes in flüssigen Zustand übergeht. Das bietet jedoch große praktische Schwierigkeiten.

Beziehungen zwischen Schmelz- und Krystallisationsgeschwindigkeit.

Schon wegen der Abhängigkeit dieser beiden Größen von der Viskosität ist zu vermuten, daß Körper, welche große Krystallisationsgeschwindigkeit haben, auch eine große Schmelzgeschwindigkeit haben werden und umgekehrt und einige extreme Fälle bestätigen dies, so die Natron- und Kalialumosilikate Albit und Orthoklas. Beide Geschwindigkeiten hängen zusammen und es werden im allgemeinen Stoffe mit geringer Krystallisationsgeschwindigkeit auch geringe Schmelzgeschwindigkeit haben. Es werden daher alle Silikate eine nicht zu große Schmelzgeschwindigkeit aufweisen, daher auch unscharfen Schmelzpunkt, indessen zeigen sich doch bei den einzelnen Silikaten Unterschiede. Ich unterscheide drei Abteilungen:

1. Silikate mit schärferem Schmelzpunkt und verhältnismäßig größerer Schmelzgeschwindigkeit, z. B. stark eisen- oder manganhaltige sowie bleihaltige.

2. Silikate mit geringer Schmelzgeschwindigkeit und geringerer Krystallisationsgeschwindigkeit, Labrador, Diopsid ($CaMgSi_2O_6$), Olivin Mg_2SiO_4.

3. Silikate mit kleiner Schmelzgeschwindigkeit und einer Krystallisationsgeschwindigkeit, die nahezu Null ist. Zu diesen gehören Quarz, Albit ($NaAlSi_3O_8$) und Orthoklas. Bei solchen

kann nach keiner Methode ein eigentlicher präziser Schmelzpunkt beobachtet werden. Aber auch manche andere Alumosilikate gehören hierzu und es ist daher ein Irrtum, wenn Day[1] und T. A. Allen den Schmelzpunkt des Anorthits mit 1532° als Standard aufstellen. Denn auch dieses Silikat, welches weit unter 1400° schmilzt, hat einen unscharfen Schmelzpunkt und jene Zahl ist eine irrtümliche.

Manchmal wird die Schmelzgeschwindigkeit größer sein als die Krystallisationsgeschwindigkeit. Es gibt jedoch Ausnahmen, unter denen ich nennen möchte den Wollastonit, Anorthit.

Die Überhitzung der Silikate.

G. Tammann[2] hat die Bedingungen der Überhitzung eines Krystalles in seiner Schmelze erörtert. Er berechnet das Grenztemperaturgefälle, bei dessen Überschreitung die Temperatur des Krystalles über seinen Schmelzpunkt steigen muß. Für einen bestimmten Wert des Leitvermögens und der Schmelzwärme berechnet er, daß die Überschmelzung bei 6° über dem Schmelzpunkt beginnen würde; ein kubischer Krystall von 1 *cm* Seitenlänge könnte unter den gegebenen Bedingungen und bei einer maximalen Krystallisationsgeschwindigkeit von 0·01 *mm* pro Sekunde 8·3 Minuten in der Schmelze verharren.

Krystalle mit kleiner Krystallisationsgeschwindigkeit lassen sich leichter überhitzen als solche mit großer. Zwischen der Krystallisation einer unterkühlten Flüssigkeit und dem Schmelzen eines Krystalles besteht der Unterschied, daß die Krystallisation nur in wenig Punkten vor sich geht, während an der Oberfläche des Krystalles die Schmelzung überall vor sich geht. Im allgemeinen ist daher die Tendenz zu krystallisieren kleiner als die zu schmelzen, daher nur wenig Stoffe überhitzt werden können.

Die Form der Zeittemperaturkurven beim Schmelzen hängt nach Tammann mit der Krystallisationsgeschwindigkeit

[1] Z. f. phys. Chemie, *54*, 1906; Am. Journ., 1905, Februarheft.

[2] Z. f. phys. Chemie, *68*, 259, 1909.

zusammen, da ein merklicher Haltepunkt nur bei Stoffen mit großer Krystallisationsgeschwindigkeit stattfinden kann. Er hat dies durch den Vergleich der Kurven des Naphthalins, Betols und der Lävulose bestätigt und kommt zu dem Schlusse, daß bei Stoffen, deren Krystallisationsgeschwindigkeit unter 3 *mm* pro Minute liegt (also bei allen Silikaten) statt des Haltepunktes Intervalle auftreten.

Als wichtigstes Resultat seiner Untersuchungen geht hervor, daß bei solchen Stoffen die Erhitzungskurve, der Schmelzpunkt im Sinne der Gleichgewichtstemperatur nicht mehr exakt abgeleitet werden kann.

Überhitzung ist nur während des Schmelzens möglich. G. Tammann ist der Ansicht, daß man den Schmelzpunkt sicherer als durch die thermische Methode durch die mikroskopische oder dilatometrische bestimmen kann.

Als Resultat meiner Untersuchungen geht hervor, daß die Silikate mit wenigen Ausnahmen keinen festen Schmelzpunkt haben, sondern ein Schmelzintervall. Wir haben daher auch keine Tripelpunkte, sondern diese werden durch eine Fläche im Diagramm ersetzt. Ferner sind die Schmelztemperaturen abhängig von der Korngröße, dann von der Erhitzungsgeschwindigkeit. Die optische Methode, wie sie früher angegeben wurde, und die Kontrolle durch äußerst langsames Erhitzen im elektrischen Ofen und fortwährende Untersuchung des zu schmelzenden Körpers kann allein eine halbwegs richtige Bestimmung des Schmelzpunktes geben. Alle die Untersuchungen vermittels der thermischen Methode, wie sie beispielsweise im Carnegie-Institut ausgeführt wurden, sind viel zu hoch ausgefallen, zum Teil sogar bis 170° zu hoch. Ich will einige Beispiele anführen:

	Nach neuen Messungen von C. Doelter	Nach Day und Mitarbeitern[1]
$CaSiO_3$	1380	1512
$MgSiO_3$	1420	1500
$CaAl_2Si_2O_8$	1370	1532
$CaMgSi_2O_6$	1320	1395

[1] Bereits Boudouard hatte für Ca- und Mg-Silikate gefunden, daß sie nicht über 1500° schmelzen.

Freilich erfordert eine genaue Schmelzpunktbestimmung sehr viel Zeit, sogar mehrere Tage.

Anwendung der Phasenlehre bei Silikaten.

Bei den Betrachtungen über natürliche Silikate und Gesteine, insbesondere bezüglich der Ausscheidungsfolge, spielt das Eutektikum eine große Rolle. I. H. Vogt vertritt die Ansicht, daß dieses das einzige Moment sei, welches maßgebend wäre.

Soweit sich seine Erörterungen auf das in der Natur verbreitete Eutektikum, Orthoklas-Quarz beziehen, wird man ihm beistimmen können. Hier liegt ein natürlicher Schmelzfluß vor, dem durch Wasser ein großer Grad von Fluidität verliehen wird, so daß die Abscheidung hier wie in einer wässerigen Lösung erfolgt und daher die Phasenlehre anwendbar ist. Ohne Wasser oder Krystallisatoren krystallisiert jedoch die Quarz-Orthoklasmischung nicht, da sie äußerst viskos ist.

Ganz anders verhält sich die Sache, wenn man Schmelzlösungen hat, in welchen nur Silikate ohne Zusatz von Schmelzmitteln enthalten sind. Hier bekommen wir zumeist stark überkühlte Schmelzen, in welchen ein labiles Gleichgewicht stattfindet. Bei diesen wird die Reihenfolge der Ausscheidung nicht nach dem gegenüber dem Eutektikum vorherrschenden Bestandteile vor sich gehen. Hier wird daher die Phasenregel nicht anwendbar sein. Es entscheidet die Krystallisationsgeschwindigkeit und das Krystallisationsvermögen, wie ich schon vor längerer Zeit gefunden habe.

Bei der Bestimmung der Erstarrungskurven bei zwei oder mehreren Komponenten hängt viel vom Rühren ab. Ohne Rühren wird überhaupt die Erstarrung auch beim Abkühlen sich nicht sehr deutlich zeigen. Leider ist das Rühren nur bei ganz wenig Silikaten, wie bei den früher genannten von Na, Li, Pb durchführbar. Bakhuis Roozeboom[1] sagt ausdrücklich, daß bei Bestimmung der eutektischen Temperatur fortwährendes Schütteln notwendig ist. »Ob das Verschwinden des letzten

[1] Heterogene Gleichgewichte, II, 175, 1905.

Punktes deutlich zum Vorschein kommt, wird bei der Abkühlungskurve wie auch bei der Erhitzungskurve von der Krystallisationsgeschwindigkeit, respektive von der Lösungsgeschwindigkeit abhängig sein.« Diese ist proportional der Oberfläche und dem Konzentrationsunterschiede in jedem Augenblick zwischen der existierenden und der bei der Versuchstemperatur gesättigten Lösung. Wir haben für Lösungs-, beziehungsweise Krystallisationsgeschwindigkeit:

$$\text{Lösungsgeschwindigkeit} = C.\,O(x_1 - x)$$

$$\text{Krystallisationsgeschwindigkeit} = C.\,O(\Theta_1 - \Theta)$$

C ist die Geschwindigkeitskonstante.

Die erstarrende Lösung, welche auf eine Temperatur abgekühlt ist, wird immer mehr von der erstarrenden Substanz enthalten, als dieser Temperatur entspricht. Wenn $\Theta_1°$ die höher liegende Temperatur ist, für welche der bei Θ herrschende Sättigungsgrad entspricht, so ist die Lösung um $(\Theta_1 - \Theta)°$ unterkühlt.

Die auskrystallisierte Menge entspricht also nicht jener, welche der Theorie nach bei jener Temperatur entsprechen sollte. Dasselbe gilt auch, wenn die Krystallisationsgeschwindigkeit sehr klein ist.

Bei der Ausscheidungsfolge ist beim Zusammenschmelzen zweier Silikate nicht das Mengenverhältnis, respektive Vorherrschen der betreffenden Komponente im Verhältnis zu dem Eutektikum maßgebend, denn es liegt ein labiles Gleichgewicht vor, in welchem sich bald die eine, bald die andere Komponente ausscheiden kann. Hier entscheidet die Krystallisationsgeschwindigkeit und das Krystallisationsvermögen. Bei der Bestimmung des eutektischen Punktes haben wir dieselben Schwierigkeiten wie bei der Bestimmung der Schmelz- und Erstarrungspunkte überhaupt und wir erhalten statt eines Punktes in vielen Fällen auch hier ein Intervall. Dies habe ich experimentell bei vielen Silikaten nachweisen können.

Thermodynamik der Silikatschmelzen.

Die Formeln und Beziehungen, die auf den Gesetzen der Thermodynamik beruhen, können ebenfalls eine Abänderung erleiden.

Die Formel

$$\Delta_0 = \frac{0 \cdot 02 \, . \, T^2}{Q}$$

also das van't Hoff-Raoult'sche Gesetz hat daher insofern keine Anwendung, als wir die Werte von T, Q nicht mit Sicherheit bestimmen können, und daraus geht auch hervor, daß die Schmelzpunkterniedrigung nicht genau bestimmt werden kann. Insbesondere sind alle Formeln, bei welchen die Schmelzwärme Q vorhanden ist, insofern nicht anwendbar, als der Wert von Q bei Silikaten nicht bestimmbar ist. Es hängt dies damit zusammen, daß, um ein Silikat in das Kalorimeter gießen zu können, man dasselbe infolge seiner Viskosität beträchtlich (50 bis 100°) über seinen Schmelzpunkt erhitzen muß und die dadurch verursachte Überwärme ist sehr hoch. Ein entgegengesetzter Fehler ist der, daß nur wenige Silikate beim Eingießen in Wasser sofort krystallisieren, wodurch der Wert von Q zu klein wird, während er andrerseits durch die Überwärme zu groß wird; es scheint gegenwärtig keine Methode zur Bestimmung der Schmelzwärme der Silikate verwendbar. Dies ergibt sich auch aus dem Vergleich der Bestimmungen von R. Akerman und C. Barus.

Alle diese Erscheinungen rühren her von der im allgemeinen geringen Reaktions-, beziehungsweise Umwandlungsgeschwindigkeit, welche ihrerseits wieder mit der Viskosität zusammenhängt. In einer solchen Schmelze werden die Gleichgewichte mit großer Langsamkeit sich einstellen. Es finden stets Überschreitungen statt, so daß die Umwandlungsprodukte nicht leicht bestimmbar sind. Es ist noch ungewiß, ob der Einfluß der Viskosität der einzige ist bei diesen Verzögerungserscheinungen oder ob nicht andere Faktoren von Einfluß sind, möglicherweise stellen die Silikate bei hohen Temperaturen im Schmelzfluß Gemenge verschiedener Stoffe dar und kann auch hier thermolytische Dissoziation eintreten; daß sie elektrolytisch dissoziiert sind, ist genügend nachgewiesen.

Es ist daher unstatthaft, alle Silikate so wie die Legierungen zu behandeln, wie dies von mancher Seite ausgeführt wurde. Manche Darstellungen, wie sie auch in dem neuesten Werke von

R. Marc enthalten sind, können zu irrigen Resultaten führen und erschweren die Anwendung der physikalischen Chemie auf mineralogisch-geologische Probleme, da es vor allem notwendig ist, die Untersuchungsmethoden, die diesen speziellen Verhältnissen angepaßt sind, ausfindig zu machen und das Tatsachenmaterial zu vermehren.

Es ist daher unbedingt notwendig, die Abweichung der Silikate bei der Anwendung der Phasenlehre zu berücksichtigen, was aber bisher ziemlich allgemein vernachlässigt worden ist.

Der Schmelzpunkt des Calciummetasilikates.

A. Day[1] und Mitarbeiter bestimmten den Schmelzpunkt bei ihren Untersuchungen der Kalk-Kieselreihe mit 1512° durch die bei dieser Temperatur auftretende Wärmeabsorption.

O. Boudouard[2] hatte früher mit Segerkegeln Schmelzpunktbestimmungen gemacht und gefunden, daß alle Ca-Silikate unter 1500° schmelzen.

Künstliches $CaSiO_5$. Die Verbindung $CaSiO_3$ hat das größte Krystallisationsvermögen unter den Ca-Silikaten, es ist äußerst schwer, auch kleinere Mengen glasig zu erhalten, auch bei Abschrecken in Wasser erhielt ich stets ein glasfreies Produkt. Nur Wright berichtet, daß es ihm ausnahmsweise gelungen sei, etwas Glas zu erhalten; es erleichtert diese große Fähigkeit der Krystallisierung die Herstellung ganz krystalliner Massen. Um solche größere Mengen herzustellen, verwendete ich den Kohlewiderstandsofen. Was die Bestimmung der Schmelzpunkte anbelangt, so fand sie teils im vertikalen Heraeusofen, teils im horizontalen, teils im Heizmikroskop statt, erstere Erhitzung dauerte immer viele Stunden und wurde so eingerichtet, daß nach 2 bis 3 Stunden eine Erhöhung um 20° stattfand.

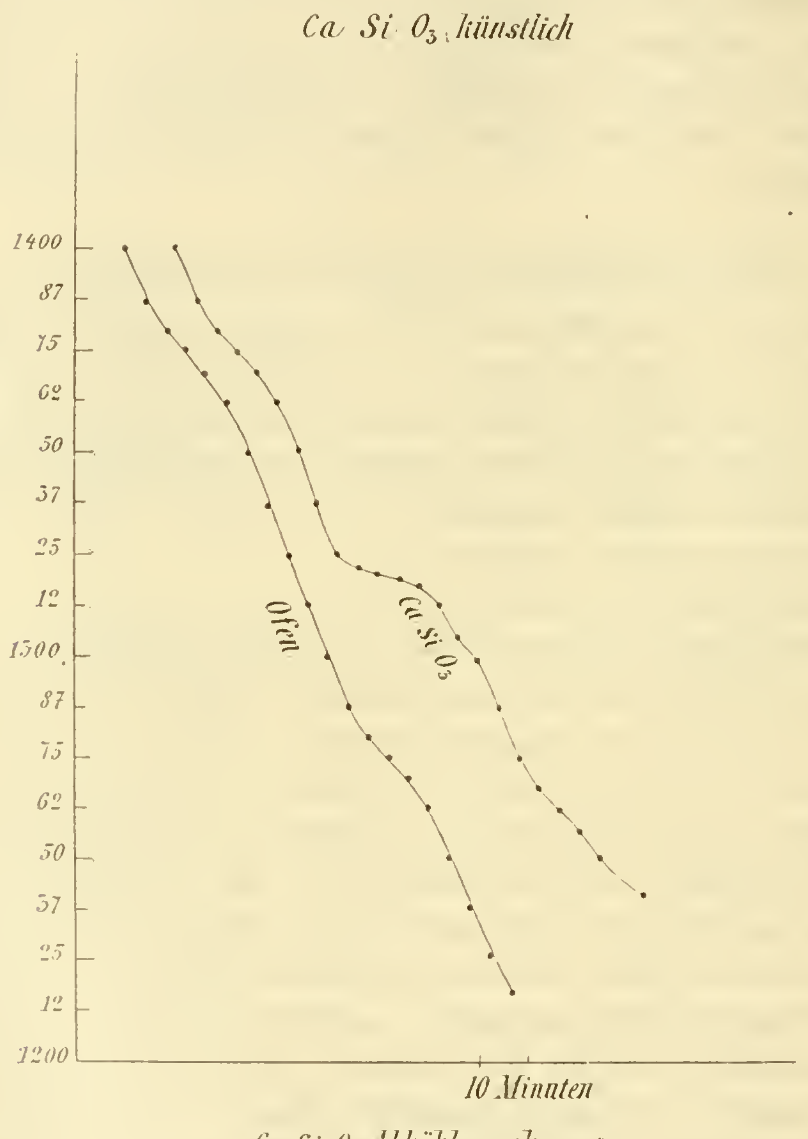
Zusammenschmelzen von $CaCO_3$ und SiO_2. Beim Zusammenschmelzen der Mischung im gleichen Molekularverhältnis ergab sich, daß sich CaO und SiO_2 bei zirka 1400

[1] Tschermak's Min.-petr. Mitt., *26*, 173, 1906.

[2] Journ. Iron and Steel-Inst., 1905, 339.

bis 1440° zu $CaSiO_3$ vereinigten und das α-Silikat bilden. Die Masse ist ganz krystallinisch. Sie erstarrt bei 1300°.[1]

A. Day[2] ist der Ansicht, daß O. T. Hofmann im Irrtum sei, wenn er behauptet, daß die Bildungstemperatur über dem Schmelzpunkt liege; für $CaSiO_3$ scheint dies aber sich doch zu



Ca Si O₃ Abkühlungskurve

Fig. 1.

bestätigen, denn die Temperatur, bei welcher sich CaO und SiO_2 vereinigen, liegt hier höher als der Schmelzpunkt, der

[1] Neulich stellte J. W. Cobb das Calciummetasilikat zwischen 1300 bis 1400° dar. Journ. of the soc. of chem. ind. 1910.

[2] Trans. Amer. Inst. Mining Engin., *29.* 682, 1899, siehe A. Day und Genossen, Tschermak's Min. Mitt., *26,* 173 (1906).

eben bei zirka 1380° und nicht bei 1512° liegt, wie sie annehmen. Dieselbe Beobachtung, daß die Bildungstemperatur ober der Schmelztemperatur der eingegangenen Verbindung liege, hat E. Dittler bei Anorthit gemacht.

Bei der Erhitzung des Calciumsilikates im Heraeusofen ergab sich beim Vergleich der Ofenkurve mit der Temperaturkurve der Schmelze keine Abweichung, nur bei 1300 bis 1320° war eine ganz kleine Neigung der letzteren zu bemerken. Es wurde aber konstatiert, daß die Schmelze bei 1320° flüssig war.

Als dagegen nochmals abgekühlt wurde, ergab sich eine Abweichung der Kurven etwas ober 1300°, also beim Krystallisieren. Es zeigt sich, daß die Erstarrung zwischen 1320 und 1325° stattfindet. (Fig. 1.)

Die Erhitzung war derart, daß sie in ungefähr 1 Minute einer Erhitzung um 1° entsprach. Die Daten gehen aus der Tabelle hervor.

Erster Versuch.

Erstarrung[1] des $CaSiO_3$.[2]

t	Ofen	Schmelze
12h 25m	1400°	1400°
	1387	1387
26	1380	1380
	1375	1375
27	1370	1370
	1362	1362
28	1350	1350
	1337	1337
29	1325	1325 } Haltepunkt
	1312	1323 } 2 Minuten

[1] Die Ablesungen erfolgten in Zeitintervallen von 30 zu 30 Sekunden unter steter Berücksichtigung der Klemmentemperatur. Der Versuch wurde wiederholt und die Mittelzahlen in die Tabelle eingetragen.

[2] Statt des nicht durchführbaren Rührens wendete ich Klopfen an.

t	Ofen	Schmelze
12h 30m	1300	1321 ⎫ Haltepunkt
	1287	1321 ⎭ 2 Minuten
31	1280	1317
	1275	1312
32	1270	1305
	1262	1287
33	1250	1275
	1337	1267
34	1225	1262
	1218	1257
35	1212	1250
	1200	1244
		1240

Zweiter Versuch.

Bei der Wiederholung mit neuen Mengen wurde wieder konstatiert, daß $CaSiO_3$ sich zwischen 1400 bis 1420° bildet und daß die Erstarrung des Silikates bei 1320 bis 1298° stattfindet.

$CaSiO_3$ künstlich.

(Thermoelement 20 *mm* eingetaucht.)

t	Kontroll-elemente	$\frac{\partial \Theta}{\partial t}$	Beschickung 100 g Θ_1	$\frac{\partial \Theta_1}{\partial t}$	Differenz zwischen Kontroll-element und Beschickung
12h 40m	1400°	10°	1400°	10°	0°
	1390	10	1390	10	0
41	1380	10	1380	10	0
	1370	10	1370	10	0
42	1360	10	1360	10	0
43	1346	14	1348	12	2
	1334	12	1338	10	4

t	Kontroll-elemente	$\frac{\partial \Theta}{\partial t}$	Beschickung 100 g	$\frac{\partial \Theta_1}{\partial t}$	Temperatur-differenz zwischen Kontroll-element und Beschickung
$12^h\ 44^m$	1322°	12°	1328°	10°	6
	1310	12	1320[1]	8	10
45	1300	10	1311	9	11
	1290	10	1305	6	15
46	1278	12	1300	5	22
	1266	12	1298	2	32
47	1256	10	1296	2	40
	1244	12	1292	4	48
48	1230	14	1285	7	55
	1218	12	1277	8	59
49	1206	12	1268	9	62
	1197	9	1258	10	61
50	1185	12	1248	10	63
	1180	5	1236	12	56
51	1176	4	1224	12	48
	1170	6	1212	12	42
			1200	12	

Dritter Versuch. (Fig. 1.)

t in Sekunden	Kontroll-elemente	$\frac{\partial \Theta}{\partial t}$	Beschickung	$\frac{\partial \Theta_1}{\partial t}$	Differenz zwischen Kontroll-element und Beschickung
—	1400°	—	1400°	—	0
15	1375	—	1370	—	0
15	1370	5	1365	5	5
15	1360	10	1360	5	0
15	1350	10	1355	5	5

[1] Erstarrungsbeginn, Klemmentemperatur mit 14° berechnet.

t in Sekunden	Kontrollelemente	$\frac{\partial \Theta}{\partial t}$	Beschickung	$\frac{\partial \Theta_1}{\partial t}$	Temperaturdifferenz zwischen Kontrollelement und Beschickung
15	1340°	10°	1350°	5	10
15	1325	15	1340	10	15
15	1300	25	1330	10	30
15	1280	20	1320	10	40
15	1260	20	1310	10	50

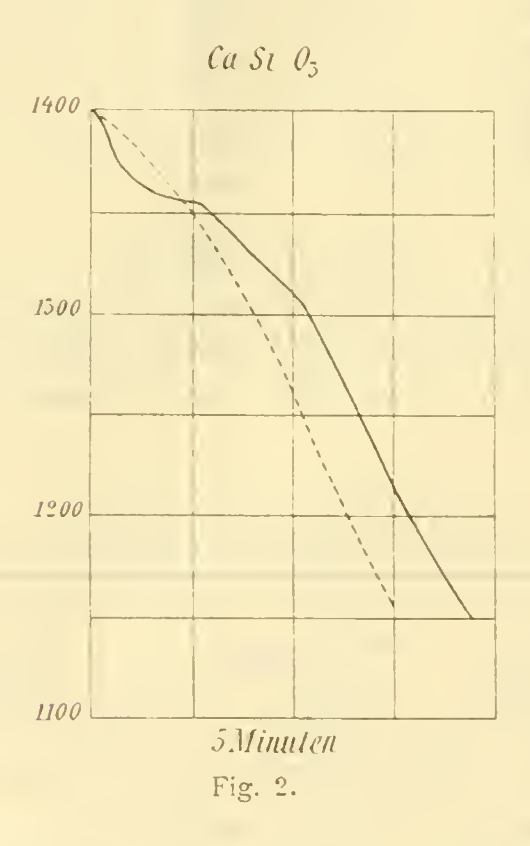


Fig. 2.

Die Unterkühlung ist hier weit geringer als bei den früheren Versuchen, die Krystallisation findet bei 1350 bis 1360° statt. Die Bildungstemperatur war zirka 1440°. Die Resultate der drei Versuche sind insofern etwas verschieden, als die Haltepunkte Abweichungen bis 40° zeigen, was zum Teil der wechselnden Unterkühlung zuzuschreiben ist. Bei den ersten Versuchen war das Thermoelement von Anfang an in

der Schmelze, wogegen es beim dritten Versuche erst beim Flüssigwerden eingesteckt wurde, möglicherweise kann das von Einfluß sein.

Der Schmelzpunkt wurde von amerikanischen Beobachtern bei 1500 bis 1512°[1] nach der thermischen Methode bestimmt, nach der optischen Methode stellt er sich jedoch viel niedriger, es tritt offenbar wieder die Überhitzung ein.

Vierter Versuch. Unter dem Heizmikroskop wurde folgendes beobachtet:

Dauer der Erhitzung	Temperatur	
15 Minuten	1290°	Beginn der Schmelzung, die ganz kleinen Klumpen runden sich.
1 Stunde	1300	Es runden sich auch größere Tropfen etwas.
10 Minuten	1340	stärkeres Runden.
5 Minuten	1370	Schleierbildung, Beginn des Fließens.

Fünfter Versuch. (Zweiter Versuch im Heizmikroskop):

1270°	Unverändert.
1290	Kleinere Teilchen zeigen Spuren von Rundung.
1300°	Einige Teilchen zeigen deutliche Rundung.
1350	Es bilden sich Tropfen, die zusammenfließen.
1370	Alles ist zusammengeflossen.

Demnach dürfte der Schmelzpunkt bei zirka 1350 bis 1380° liegen, da bei 1370° alles zusammengeflossen war, der Schmelzbeginn liegt bei 1290 bis 1300°.

Sechster Versuch. Hier wurden in einem Platinschiffchen zirka 20 *g* feingepulvertes Calciumsilikat bei Temperaturen von 1290 bis 1370° so erhitzt, daß immer 2 bis 5 Stunden die Temperatur konstant gelassen wurde und dann um 20° gesteigert wurde.

[1] Siehe A. Day, l. c.

Das künstliche Kalksilikat wurde zuerst durch 5 Stunden bei 1290° im Heraeusofen erhitzt und war bereits bei dieser Temperatur gefrittet, bei 1300° war es eine vollkommen kompakte Masse, die aber noch nicht ganz flüssig gewesen war.

Bei 1370° war die Masse glasig und äußerlich gerundet, dies dürfte demnach auch als Schmelzpunkt bezeichnet werden, bei 1440° war das Schiffchen mit einer erstarrten Flüssigkeit angefüllt, als es aus dem Ofen herausgenommen wurde.

Schmelzpunkt des Wollastonits.

Ich hatte schon früher den Schmelzpunkt von natürlichem Wollastonit zwischen 1245 und 1265° bestimmt.

Es wurden nun nochmals sowohl im Heizmikroskop als im Heraeusofen bei langsamem Erhitzen durch viele Stunden die Schmelzpunkte bestimmt.

Wollastonit von Diana sintert bei 1240°, bei 1270° ist er ganz fest zusammengebacken, bei 1290 bis 1300° zusammengeschmolzen. (Bestimmung im Heraeusofen.)

Wollastonit von Kimito (Finnland). Ein von der Mineralienhandlung Böhm in Wien bezogener Wollastonit ist mit Calcit verunreinigt, wodurch vielleicht der etwas höhere Schmelzpunkt erklärlich ist.

Das Mineral von Kimito hat nach der Analyse von E. Dittler folgende Zusammensetzung:

SiO_2	51·77
CaO	47·65
MgO	Spur
Fe_2O_3	0·14
H_2O	0·29
	99·85

$\delta = 2 \cdot 902$[1]

Der Wollastonit von Kimito, unter dem Heizmikroskop erhitzt, zeigte bis 1260° keine Veränderung, wenn man feinstes

[1] Bestimmung von Dr. H. Leitmeier.

Pulver verwendet, erst bei dieser Temperatur beginnt eine unbedeutendere Rundung der Kanten, bei 1280° ist durch deutlichere Rundung zu sehen, bei 1300° bilden sich vereinzelte Tropfen, bei 1320 bis 1330° kann er als geschmolzen angesehen werden. Auch als er im Heraeusofen durch 6 Stunden behandelt wurde, war er bei 1280° noch nicht geschmolzen, sondern nur zusammengesintert, bei 1300° bildet er eine feste Masse, in welcher Neubildungen sichtbar sind. Das Zusammenschmelzen findet bei etwa 1330° statt. Allerdings ist dieses faserige Mineral nicht fein zu pulvern, wodurch der Schmelzpunkt erhöht wird.

Wollastonit von Auerbach schmilzt, wie ich schon früher bei meinen ersten Versuchen fand, bei 1260°; bei 1240° sinterte er; die Wiederholung des Versuches ergab dasselbe Resultat. A. Brun fand an großen Krystallen 1360°, was erklärlich ist, da der Schmelzpunkt großer Krystalle viel höher liegt.

Wollastonit von Cziklowa war bei 1260° vollkommen geschmolzen, bei der Erstarrung zeigte sich die α-Form, das hexagonale Kalksilikat.

Wollastonit von der Insel Elba schmilzt bei 1260°, die Sinterung beginnt bei 1235°.

Alle drei Bestimmungen wurden sowohl im Heizmikroskop als auch im Heraeusofen durch langes andauerndes Erhitzen ausgeführt.

Polymorphie des Calciummetasilikates.

Es ist bekannt, daß $CaSiO_3$ in zwei polymorphen Phasen vorkommt, der in der Natur allein stabilen, dem Wollastonit, der β-Form, und der bei hohen Temperaturen stabilen α-Form, dem hexagonalen Calciumsilikat. Letzteres ist schon vor vielen Jahren von Bourgeois, J. H. L. Vogt und mir beschrieben worden und haben sowohl Vogt wie ich die Einachsigkeit erkannt.

A. Day und Genossen haben bei der Erhitzung des natürlichen Wollastonits bei 1180° eine Wärmeabsorption konstatiert und daraus auf eine polymorphe Umwandlung

geschlossen. Nach Wright wäre Wollastonit, welcher über 1180° erhitzt wurde, einachsig.

Aus folgenden Beobachtungen ergibt sich, daß hier ein Irrtum unterlaufen ist, da eine Umwandlung im festen Zustand nicht eintreten muß.

Wollastonit von Diana wurde durch 6 Stunden bei Temperaturen zwischen 1220° und 1240° erhitzt, er zeigte keine Umwandlung in einachsige Krystalle, in die α-Form, sondern war optisch ident mit dem natürlichen Wollastonit geblieben, es zeigten sich deutliche zweiachsige Schnitte mit negativer Doppelbrechung. Bei 1240° begann eine allerdings unbedeutende Sinterung. Indessen hatten sich einzelne dickere Kryställchen gebildet, die aber nicht einachsig waren, sondern zweiachsig wie α-Wollastonit, jedoch stärker negativ doppelbrechend sind, das ist der ganze Unterschied zwischen diesen und den noch unveränderten Krystallen. Bei 1250° beginnt stärkere Frittung und einzelne neue Nadeln zeigen etwas kleineren Achsenwinkel, sonst aber sind sie dem Wollastonit gleich. Bei 1260° war das Ganze zu einer harten Masse zusammengesintert, ohne aber ganz geschmolzen zu sein. Wenige Krystalle an der Oberfläche waren noch unveränderter Wollastonit. Bei 1280° war so ziemlich alles zusammengebacken und teilweise geschmolzen, alle Neubildungen sind aber jetzt einachsig, die Umwandlung in die α-Form vollzieht sich also nur beim Umschmelzen, beziehungsweise Sintern von 1260° an.

Wollastonit von Elba. Es wurde ein Schnitt senkrecht zur ersten Mittellinie untersucht (das Präparat war von Dr. Steeg und Reuter hergestellt).

Die Doppelbrechung war negativ, $\rho > v$ um γ, Ebene der optischen Achsen senkrecht zu den Spaltrissen. Der Achsenwinkel nach der Zeichentischmethode von Becke bestimmt, gibt für $2V = 38° 40'$ (Bestimmung von Dr. E. Dittler).

Dieser Schnitt wurde durch 2 Stunden bei 1200°, durch $3^1/_2$ Stunden bei 1230 bis 1240° behandelt. Eine Veränderung war nicht wahrnehmbar. Bei dem ersten Versuche waren Doppelbrechung, Charakter der Doppelbrechung, optischer Achsenwinkel ganz unverändert. Herr Prof. F. Becke, welcher die Güte hatte, das Präparat zu untersuchen, fand keinen

optischen Unterschied zwischen dem erhitzten und dem nicht erhitzten Wollastonit.

Bei dem zweiten Versuch war die Platte unverändert zweiachsig, es war keine Veränderung bemerkbar. Die Achsenwinkel wie die Brechung bleiben unverändert.

Der Wollastonit von Kimito wurde in Krystallschnitten im Heizmikroskop durch je 6 Stunden wiederholt erhitzt, und zwar von 1280 bis 1290°, ohne daß eine Veränderung merklich gewesen wäre. Auch nach dem Erkalten war das Präparat zweiachsig befunden mit großem Achsenwinkel.

Ferner wurde das durch 6 Stunden bei 1300° Temperatur erhitzte feinste Pulver untersucht, es ergab sich, daß ein Teil

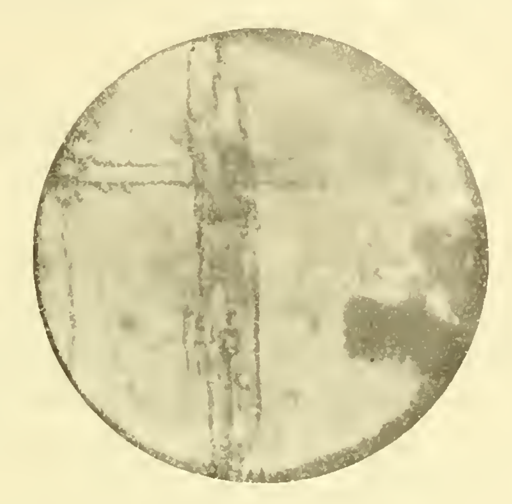


Fig. 3.

unversehrt geblieben war und schief auslöschte, während sich zahlreiche große Nadeln neu gebildet hatten, welche einachsig waren und der α-Form entsprachen, eine eigentliche Schmelzung war nicht eingetreten, wohl aber Sinterung, aber die einachsigen Krystalle sind alle während der Sinterung entstandene Neubildungen, es sind keine molekularen Umwandlungen. Fig. 3.

Bei der Untersuchung nach dem Erkalten zeigte sich deutlich, daß die langen Nadeln, die einige Millimeter lang sind, Neubildungen waren, nur diese waren einachsig und zeigen alle Merkmale der α-Form des hexagonalen Kalksilikates, nicht aber die noch unversehrten kleinen Wollastonitbruchstücke, welche unverändert geblieben waren.

Die Restmasse war unverändert und deutlich zweiachsig mit großer Auslöschung. Es hat sich also nur ein Teil

in die α-Form umgewandelt, aber nicht auf molekularem Wege, sondern es ist während der Sinterung eine Neubildung erfolgt.

Man kann den Wollastonit durch Stunden lang bei Temperaturen von 1200 bis mindestens 1240°, sogar noch höher erhitzen, ohne daß irgendeine Umwandlung zu bemerken ist, erst in der Nähe des Schmelzpunktes bei beginnender Sinterung ist eine solche zu beobachten, es bilden sich neue einachsige Krystalle. Es steht dies übrigens auch mit den Angaben von Day und Genossen[1] im Einklang, die auch ein Glasigwerden an einzelnen Stellen beobachtet hatten, wahrscheinlich waren auch die von ihnen beobachteten einachsigen Krystalle Neubildungen; solche bilden sich schon unter dem Schmelzpunkt, es ist eine Art von Rekrystallisation.

Unterschiede der Schmelzpunkte der beiden Formen, α und β, des Metacalciumsilikates.[2]

Day und Genossen fanden für α-Metasilikat den Schmelzpunkt 1512°, für den Wollastonit 1260° nach der thermischen Methode, also Unterschiede von 250°. Demgegenüber fand ich für Wollastonit je nach dem Fundort Schmelzpunkte zwischen 1240 bis 1320°, für das künstliche α-Silikat jedoch 1310 bis 1380°, also einen Unterschied von zirka 70°.

Da nun der natürliche Wollastonit niemals ganz rein ist (er enthält stets Mg, Fe und Wasser), so dürfte der Schmelzpunkt des reinen monoklinen $CaSiO_3$ (β-Form) jedenfalls über 1300° liegen und der Unterschied wäre dann ein sehr geringer.

Der Schmelzpunkt der beiden Formen des Calciummetasilikates.

Aus dem Vorhergehenden zeigt sich, daß der Schmelzpunkt des Wollastonits (β-Form) bei verschiedenen Varietäten zwischen 1260 und 1325° schwankt.

---

[1] L. c.

[2] Das hexagonale Ca-Silikat wurde von Day und Genossen als »Pseudowollastonit« bezeichnet. Ich nenne es α-Form des Calciummetasilikates.

Fundort	Schmelzpunkt
Auerbach	1240 bis 1265°
Cziklowa	1245 » 1265
Diana	1250 » 1300
Elba	1235 » 1275
Kimito	1260 » 1330

Der erste Punkt zeigt den Schmelzbeginn an, der zweite Punkt ist einigermaßen subjektiv und ist der Punkt des Flüssigwerdens.

Magnesiummetasilikat. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung wird übereinstimmend als sehr hoch gefunden, wenn auch einzelne Beobachter verschiedene Werte bekamen. Day gibt 1527° an. Boudouard fand niedrigere Werte.

Ich fand, daß bei Erhitzung im Heraeusofen, nachdem das Pulver bei 1320° durch 1 Stunde erhitzt worden war, es stark gefrittet worden war; bei 1425° war es umkrystallisiert und hatte sich eine harte Masse gebildet, die aus zusammengeschmolzenen Kryställchen zusammengesetzt war. Der Schmelzpunkt dürfte bei zirka 1440° liegen, $MgSiO_3$ hat jedenfalls einen merklich höheren Schmelzpunkt als $CaSiO_3$.

Bronzit von Kraubat. Er wurde gepulvert im Heraeusofen erhitzt und war das Resultat folgendes:

3 Stunden	1390°	Stark gefrittet.
2 Stunden	1330	Neubildung großer Krystalle, welche zum Teil monokliner Mg-Augit sind.
3 Stunden	1360	Vollkommen geschmolzen.

Resultate der Versuche.

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich, daß die thermische Methode viel höhere Schmelztemperaturen angibt als die optische. Bei der thermischen Methode ist es aber unmöglich, zu wissen, bei welcher Temperatur die Krystalle verschwinden, während man sich bei der optischen leicht überzeugen kann, ob ein amorph glasiges oder ein krystallines Produkt vorliegt oder ob Neubildungen entstanden sind.

Die Schmelzpunkte des natürlichen Wollastonits und des künstlichen Calciummetasilikates liegen nur wenig auseinander, eine molekulare Umwandlung von Wollastonit in die α-Form habe ich nicht beobachtet, wohl aber scheidet sich über 1260° nur noch die α-Form ab.

Herrn Dr. E. Dittler bin ich für Mitwirkung an den Arbeiten zu Danke verpflichtet.